

JP 2002-255639

DERWENT-ACC-NO: 2002-528678

DERWENT-WEEK: 200448

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Dielectric porcelain composition
comprises barium titanate, auxiliary component
comprising magnesium, calcium, barium and/or strontium
oxide and auxiliary component comprising yttrium,
dysprosium, holmium and/or erbium oxide

INVENTOR: KOBAYASHI, H; NOMURA, T ; SATO, S ; UCHIDA, T

PATENT-ASSIGNEE: TDK CORP [DENK] , KOBAYASHI H [KOBAI],
NOMURA T [NOMUI], SATO
S [SATOI], UCHIDA T [UCHII]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0392673 (December 25, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
US 6764976 B2		July 20, 2004	N/A
000	C04B	035/468	
WO 200251770 A1		July 4, 2002	J
050	C04B	035/46	
JP 2002255639 A		September 11, 2002	N/A
017	C04B	035/46	
JP 3341003 B2		November 5, 2002	N/A
018	C04B	035/46	
EP 1262467 A1		December 4, 2002	E
000	C04B	035/46	
KR 2002092966 A		December 12, 2002	N/A
000	C04B	035/465	
US 20030125193 A1		July 3, 2003	N/A
000	C04B	035/468	
CN 1424991 A		June 18, 2003	N/A
000	C04B	035/46	

DESIGNATED-STATES: CN KR US DE FR IT DE FR IT

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
US 6764976B2		N/A	
2001WO-JP08888		October 10, 2001	
US 6764976B2		N/A	
2002US-0204680		August 23, 2002	
US 6764976B2		Based on	WO 200205177
	N/A		
WO 200251770A1		N/A	
2001WO-JP08888		October 10, 2001	
JP2002255639A		N/A	
2001JP-0279534		September 14, 2001	
JP 3341003B2		N/A	
2001JP-0279534		September 14, 2001	
JP 3341003B2		Previous Publ.	JP2002255639
	N/A		
EP 1262467A1		N/A	
2001EP-0974760		October 10, 2001	
EP 1262467A1		N/A	
2001WO-JP08888		October 10, 2001	
EP 1262467A1		Based on	WO 200251770
	N/A		
KR2002092966A		N/A	
2002KR-0711085		August 23, 2002	
US20030125193A1		N/A	
2001WO-JP08888		October 10, 2001	
US20030125193A1		N/A	
2002US-0204680		August 23, 2002	
CN 1424991A		N/A	
2001CN-0808236		October 10, 2001	

INT-CL (IPC): C04B035/46, C04B035/465 , C04B035/468 ,
H01B003/12 ,
H01G004/12

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 200251770A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Dielectric porcelain composition comprises a main component comprising barium titanate, a first auxiliary component comprising an AE oxide (wherein AE represents at least one selected from among magnesium, calcium,

barium and strontium) and a second auxiliary component comprising an R oxide (wherein R represents at least one selected from among yttrium, dysprosium, holmium and erbium).

DETAILED DESCRIPTION - The amounts of the first auxiliary component and the second auxiliary component relative to 100 moles of the main component are 0 mole less than the first auxiliary component less than 0.1 mole and 1 mole less than the second auxiliary component less than 7 mole, respectively.

USE - None given.

ADVANTAGE - The composition exhibits an elevated relative permittivity, can retain initial insulation resistance for a long period of time, exhibits a capacity-temperature characteristic satisfying the X8R characteristic of EIA specification, and can be subjected to a firing treatment in a reducing atmosphere.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/7

DERWENT-CLASS: L03 X12

CPI-CODES: L03-A03B;

EPI-CODES: X12-E01A;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-255639
(P2002-255639A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テ-7J-ト* (参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	D 4 G 0 3 1
H 0 1 B 3/12	3 0 3	H 0 1 B 3/12	3 0 3 5 E 0 0 1
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12	3 5 8 5 G 3 0 3

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-279534(P2001-279534)
(22) 出願日 平成13年9月14日(2001.9.14)
(31) 優先権主張番号 特願2000-392673(P2000-392673)
(32) 優先日 平成12年12月25日(2000.12.25)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067
ティーディーケー株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(72) 発明者 小林 央始
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
(72) 発明者 内田 知子
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
(74) 代理人 100097180
弁理士 前田 均 (外2名)

最終頁に続く

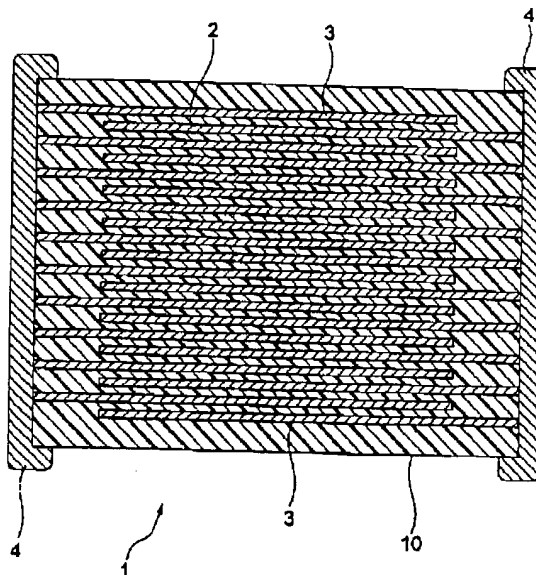
(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物および電子部品

(57) 【要約】

【課題】 比誘電率が高く、絶縁抵抗の寿命を維持でき、容量温度特性がE I A規格のX 8 R特性 (-55~150℃、 $\Delta C/C = \pm 15\%$ 以内) を満足し、還元性雰囲気中での焼成が可能である誘電体磁器組成物を提供する。

【解決手段】 チタン酸バリウムを含む主成分と、AEの酸化物 (ただし、AEはMg、Ca、BaおよびSrから選択される少なくとも1種) を含む第1副成分と、Rの酸化物 (ただし、RはY、Dy、HoおよびErから選択される少なくとも1種) を含む第2副成分とを有し、前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、第1副成分: 0モル<第1副成分<0.1モル、第2副成分: 1モル<第2副成分<7モルである誘電体磁器組成物。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン酸バリウムを含む主成分と、
AEの酸化物（ただし、AEはMg、Ca、Baおよび
Srから選択される少なくとも1種）を含む第1副成分
と、
Rの酸化物（ただし、RはY、Dy、HoおよびErから
選択される少なくとも1種）を含む第2副成分とを有し、

前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、
第1副成分：0モル<第1副成分<0.1モル、
第2副成分：1モル<第2副成分<7モルである誘電体
磁器組成物。

【請求項2】 第1副成分のモル数に対する第2副成分
のモル数の比（第2副成分/第1副成分）が、10<
（第2副成分/第1副成分）<500である請求項1に
記載の誘電体磁器組成物。

【請求項3】 CaZrO_3 または $\text{CaO}+\text{ZrO}_2$ を含む第6副成分をさらに有し、

前記主成分100モルに対する前記第6副成分の比率
が、0モル<第6副成分<5モルである請求項1または
2に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項4】 MxSiO_3 （ただし、Mは、Ba、
Ca、Sr、Li、Bから選択される少なくとも1種で
あり、M=Baの場合には $x=1$ 、M=Caの場合には
 $x=1$ 、M=Srの場合には $x=1$ 、M=Liの場合に
は $x=2$ 、M=Bの場合には $x=2/3$ である）を含む
第3副成分をさらに有し、

前記主成分100モルに対する前記第3副成分の比率
が、2モル \leq 第3副成分 \leq 10モルである請求項1～3
のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項5】 MnO および Cr_2O_3 の少なくと
も1種を含む第4副成分をさらに有し、

前記主成分100モルに対する前記第4副成分の比率
が、0モル<第4副成分 \leq 0.5モルである請求項1～
4のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項6】 V_2O_5 、 MoO_3 および WO_3
から選択される少なくとも1種を含む第5副成分を
さらに有し、

前記主成分100モルに対する前記第5副成分の比率
が、0.01モル \leq 第5副成分 \leq 0.5モルである請求
項1～5のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項7】 誘電体磁器組成物で構成してある誘電体
層を有する電子部品であって、
前記誘電体磁器組成物が、チタン酸バリウムを含む主成
分と、

AEの酸化物（ただし、AEはMg、Ca、Baおよび
Srから選択される少なくとも1種）を含む第1副成分
と、

Rの酸化物（ただし、RはY、Dy、HoおよびErから
選択される少なくとも1種）を含む第2副成分とを有

し、

前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、
第1副成分：0モル<第1副成分<0.1モル、
第2副成分：1モル<第2副成分<7モルである電子部
品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐還元性を有する
誘電体磁器組成物と、該誘電体磁器組成物を用いた積層
セラミックコンデンサなどの電子部品とに関する。

【0002】

【従来の技術】電子部品としての積層セラミックコンデ
ンサは、小型、大容量、高信頼性の電子部品として広く
利用されており、1台の電子機器の中で使用される個数
も多数にのぼる。近年、機器の小型・高性能化にともな
い、積層セラミックコンデンサに対する更なる小型化、
大容量化、低価格化、高信頼性化への要求はますます厳
しくなっている。

【0003】積層セラミックコンデンサは、通常、内部
電極層用のペーストと誘電体層用のペーストとをシート
法や印刷法等により積層し、積層体中の内部電極層と誘
電体層とを同時に焼成して製造される。

【0004】内部電極層の導電材としては、一般にPd
やPd合金が用いられているが、Pdは高価であるた
め、比較的安価なNiやNi合金等の卑金属が使用され
るようになってきている。内部電極層の導電材として卑
金属を用いる場合、大気中で焼成を行なうと内部電極層
が酸化してしまうため、誘電体層と内部電極層との同時
焼成を、還元性雰囲気中で行なう必要がある。しかし、
還元性雰囲気中で焼成すると、誘電体層が還元され、比
抵抗が低くなってしまう。このため、非還元性の誘電体
材料が開発されている。

【0005】しかし、非還元性の誘電体材料を用いた積
層セラミックコンデンサは、電界の印加によるIR（絶
縁抵抗）の劣化が著しく、すなわち、IR寿命が短く、
信頼性が低いという問題がある。

【0006】また、誘電体を直流電界にさらすと、比誘
電率 ϵ_r が経時的に低下するという問題が生じる。ま
た、コンデンサには、直流電圧を重ねて使用する場合
があり、一般に強誘電体を主成分とする誘電体を有する
コンデンサに直流電圧を印加すると、容量値が低下する
という問題もある（DCバイアス特性）。チップコンデ
ンサを小型および大容量化するために誘電体層を薄くす
ると、直流電圧を印加したときの誘電体層にかかる電界
が強くなるため、比誘電率 ϵ_r の経時変化、すなわち容
量の経時変化が著しく大きくなってしまったり、DCバ
イアス特性が劣化してしまう。

【0007】さらに、コンデンサには、温度特性が良好
であることも要求され、特に、用途によっては、厳しい
条件下で温度特性が平坦であることが求められる。近

年、自動車のエンジンルーム内に搭載するエンジン電子制御ユニット(ECU)、クランク角センサ、アンチロックブレーキシステム(ABS)モジュールなどの各種電子装置に積層セラミックコンデンサが使用されるようになってきている。これらの電子装置は、エンジン制御、駆動制御およびブレーキ制御を安定して行うためのものなので、回路の温度安定性が良好であることが要求される。

【0008】これらの電子装置が使用される環境は、寒冷地の冬季には -20°C 程度以下まで温度が下がり、また、エンジン始動後には、夏季では $+130^{\circ}\text{C}$ 程度以上まで温度が上がることを予想される。最近では電子装置とその制御対象機器とをつなぐワイヤハーネスを削減する傾向にあり、電子装置が車外に設置されることもあるので、電子装置にとっての環境はますます厳しくなっている。したがって、これらの電子装置に用いられるコンデンサは、広い温度範囲において温度特性が平坦である必要がある。

【0009】温度特性に優れた温度補償用コンデンサ材料としては、 $(\text{Sr}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 系、 $\text{Nd}_2\text{O}_3-2\text{TiO}_2$ 系、 $\text{La}_2\text{O}_3-2\text{TiO}_2$ 系等が一般に知られているが、これらの組成物は比誘電率が非常に低い(一般には100以下)ので、容量の大きいコンデンサを作製することが実質的に不可能である。

【0010】誘電率が高く、平坦な容量温度特性を有する誘電体磁器組成物として、 BaTiO_3 を主成分とし、 $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MgO}-\text{Y}$ 、希土類元素(Dy , Ho 等)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ などを添加した組成が知られている。容量温度特性を平坦化させるメカニズムは、必ずしも明らかにされていないが、特公平7-118431号公報では、コーシェル構造の内部に Mg や希土類元素を固溶させることにより、容量温度特性を平坦化させることが提案されている。しかしながら、文献「Key Engineering Materials Vols 17-24, 157-158(1999); A study on Capacitance Aging in Ni-Electroded, BaTiO_3 -Based MLCCs with X7R Characteristics」では、容量温度特性が、EIA規格のX7R特性($-55\sim 125^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta C/C=\pm 15\%$ 以内)を満足するためには、コーシェル構造は必須ではないことが報告されている。

【0011】また、これら BaTiO_3 を主成分とする誘電体磁器組成物の温度特性は、 BaTiO_3 のキュリー温度が約 130°C 付近にあるため、それ以上の高温領域で容量温度特性のR特性($\Delta C/C=\pm 15\%$ 以内)を満足することが非常に難しい。このため、 BaTiO_3 系の高誘電率材料は、EIA規格のX7R特性($-55\sim 125^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta C/C=\pm 15\%$ 以内)を満足することしかできなかった。X7R特性を満足するだけでは、上記した厳しい環境で使用される自動車の電子装

置には対応できない。上記電子装置には、EIA規格のX8R特性($-55\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta C/C=\pm 15\%$ 以内)を満足する誘電体磁器組成物が必要とされる。

【0012】 BaTiO_3 を主成分とする誘電体磁器組成物においてX8R特性を満足させるために、 BaTiO_3 中の Ba を Bi 、 Pb などで置換することにより、キュリー温度を高温側にシフトさせることが提案されている(特開平10-25157号公報、同9-40465号公報)。また、 $\text{BaTiO}_3+\text{CaZrO}_3+\text{ZnO}+\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系の組成を選択することによりX8R特性を満足させることも提案されている(特開平4-295048号公報、同4-292458号公報、同4-292459号公報、同5-109319号公報、同6-243721号公報)。

【0013】しかしながら、これらのいずれの組成系においても、蒸発飛散しやすい Pb 、 Bi 、 Zn を使用するため、空気中等の酸化性雰囲気での焼成が前提となる。このため、コンデンサの内部電極に安価な Ni 等の卑金属を使用することができず、 Pd 、 Au 、 Ag 等の高価な貴金属を使用しなければならないという問題がある。

【0014】これに対し、誘電率が高く、X8R特性を満足し、還元性雰囲気中での焼成を可能にすることを目的として、本出願人は、既に以下に示す誘電体磁器組成物を提案している(特開2000-154057号公報)。この公報に記載の誘電体磁器組成物は、主成分である BaTiO_3 と、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO および Cr_2O_3 から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、 $(\text{Ba}, \text{Ca})_x\text{SiO}_{2+x}$ (ただし、 $x=0.8\sim 1.2$)で表される第2副成分と、 V_2O_5 、 MoO_3 および WO_3 から選択される少なくとも1種を含む第3副成分と、 R1 の酸化物(ただし、 R1 は Sc 、 Er 、 Tm 、 Yb および Lu から選択される少なくとも1種)を含む第4副成分と少なくとも有し、主成分100モルに対する各副成分の比率が、第1副成分:0.1~3モル、第2副成分:2~10モル、第3副成分:0.01~0.5モル、第4副成分:0.5~7モル(ただし、第4副成分のモル数は、 R1 単独での比率である)である。

【0015】また、最近、本出願人は、以下に示す誘電体磁器組成物も提案した(特願2000-226862号)。この出願明細書に記載の誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムを含む主成分と、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO および Cr_2O_3 から選択される少なくとも1種を含む第1副成分と、酸化シリコンを主成分として含有する第2副成分と、 V_2O_5 、 MoO_3 および WO_3 から選択される少なくとも1種を含む第3副成分と、 R1 の酸化物(ただし、 R1 は Sc 、 Er 、 Tm 、 Yb および Lu から選択される少なくとも1種)を含む第4副成分と、 CaZrO_3 または CaO

+ZrO₂ を含む第5副成分とを少なくとも有し、主成分100モルに対する各成分の比率が、第1副成分：0.1～3モル、第2副成分：2～10モル、第3副成分：0.01～0.5モル、第4副成分：0.5～7モル（ただし、第4副成分のモル数は、R1単独での比率）、第5副成分：0<第5副成分≤5モルである。

【0016】上述した本出願人によるいずれの出願も、主成分100モルに対するMgOなどの第1副成分の比率は、0.1モル以上である。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本出願人による上記出願に係る誘電体磁器組成物によれば、確かに誘電率が高く、X8R特性を満足し、還元性雰囲気中での焼成は可能である。

【0018】しかしながら、上記出願の誘電体磁器組成物では、誘電体層をさらに薄層化した場合に、容量温度特性がX8R特性を満足することが困難であること、および絶縁抵抗の寿命が低下する傾向にあることが本発明者らにより明らかにされた。容量温度特性に関しては、特に高温側の容量変化率が増大する傾向にあり、これを改善することが望まれている。

【0019】また、希土類酸化物のうちランタノイド系列元素を含むものは高価であり、同特性を得られる安価な置換元素の探索が進められてきた。

【0020】さらに、回路の集積化・高密度化の傾向は、近年ますます強まり、小型で大容量のコンデンサの需要が増加していることを受け、内部の誘電体層をより一層薄層化することが求められている。

【0021】本発明の目的は、比誘電率が高く、絶縁抵抗の寿命を維持でき、容量温度特性がEIA規格のX8R特性（-55～150℃、ΔC/C=±15%以内）を満足し、還元性雰囲気中での焼成が可能である誘電体磁器組成物を提供することである。また本発明は、このような誘電体磁器組成物を用い、小型・大容量化を実現でき、特に薄層小型化対応の積層セラミックコンデンサなどの電子部品を提供することも目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明に係る誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウムを含む主成分と、AEの酸化物（ただし、AEはMg、Ca、BaおよびSrから選択される少なくとも1種）を含む第1副成分と、Rの酸化物（ただし、RはY、Dy、HoおよびErから選択される少なくとも1種）を含む第2副成分とを有し、前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、第1副成分：0モル<第1副成分<0.1モル、第2副成分：1モル<第2副成分<7モルである。

【0023】好ましくは、前記主成分100モルに対する各副成分の比率が、第1副成分：0.01モル≤第1副成分<0.1モル、第2副成分：1モル<第2副成分

≤6モルである。

【0024】好ましくは、第1副成分のモル数に対する第2副成分のモル数の比（第2副成分/第1副成分）が、10<（第2副成分/第1副成分）<500である。好ましくは、CaZrO₃ またはCaO+ZrO₂ を含む第6副成分をさらに有し、前記主成分100モルに対する前記第6副成分の比率が、0モル<第6副成分<5モルである。

【0025】好ましくは、MxSiO₃（ただし、Mは、Ba、Ca、Sr、Li、Bから選択される少なくとも1種であり、M=Baの場合にはx=1、M=Caの場合にはx=1、M=Srの場合にはx=1、M=Liの場合にはx=2、M=Bの場合にはx=2/3である）を含む第3副成分をさらに有し、前記主成分100モルに対する前記第3副成分の比率が、2モル≤第3副成分≤10モルである。

【0026】好ましくは、MnOおよびCr₂O₃の少なくとも1種を含む第4副成分をさらに有し、前記主成分100モルに対する前記第4副成分の比率が、0モル<第4副成分≤0.5モルである。

【0027】好ましくは、V₂O₅、MoO₃およびWO₃から選択される少なくとも1種を含む第5副成分をさらに有し、前記主成分100モルに対する前記第5副成分の比率が、0.01モル≤第5副成分≤0.5モルである。

【0028】本発明に係る電子部品は、誘電体層を有する電子部品であれば、特に限定されず、たとえば誘電体層と共に内部電極層とが交互に積層してあるコンデンサ素子本体を有する積層セラミックコンデンサ素子である。本発明では、前記誘電体層が、上記いずれかの誘電体磁器組成物で構成してある。内部電極層に含まれる導電材としては、特に限定されないが、たとえばNiまたはNi合金である。本発明では、特に誘電体層の厚みが、10μm未満程度であるときに、その効果が大きい。

【0029】

【発明の作用および効果】本発明に係る誘電体磁器組成物は、比誘電率が高く、容量温度特性がEIA規格のX8R特性を満足する。このため、本発明の誘電体磁器組成物を用いたセラミックチップコンデンサなどの電子部品は、自動車のエンジンルームのような高温下に晒される様な環境でも好適に使用できる。また、本発明に係る誘電体磁器組成物は、蒸発飛散するようなPb、Bi、Znのような元素を含有しない。このため、還元雰囲気中での焼成が可能である。

【0030】すなわち、本発明によれば、比誘電率が高く、絶縁抵抗の寿命を維持でき、容量温度特性がEIA規格のX8R特性を満足し、還元性雰囲気中での焼成が可能である誘電体磁器組成物を提供できる。本発明の誘電体磁器組成物を用いてセラミックチップコンデンサな

どの電子部品を製造するに際し、内部電極としてNiおよびNi合金などの卑金属を使用することが可能となり、電子部品の低コスト化が実現する。しかも、誘電体磁器組成物を還元雰囲気中で焼成しても、得られる電子部品は、X8R特性を満足し、直流電界印加による容量エージング特性が良好(=容量の経時変化が小さい)であり、絶縁抵抗の劣化が小さく、信頼性にも優れる。すなわち、本発明の誘電体磁器組成物で構成された誘電体層を有する積層セラミックコンデンサなどの電子部品は、自動車の電子装置のように厳しい環境下で使用される各種機器内において安定した動作が可能であるため、適用される機器の信頼性を著しく向上させることができる。以上より、本発明の誘電体組成は、誘電体層の薄層化に伴う高温領域の温度変化率の悪化を抑制する手法としても効果が期待できる。

【0031】さらに、本発明に係る誘電体磁器組成物は、絶縁抵抗の寿命が長く、さらにDCバイアス特性(誘電率の直流電圧印加依存性)およびTCバイアス特性(直流電圧印加時の容量温度特性)が安定している。

【0032】さらにまた、本発明に係る誘電体磁器組成物は、Pb、Biなどの有害物質を含有しないため、使用後の廃棄、処分などによる環境への悪影響が小さい。

【0033】したがって、本発明の誘電体磁器組成物を用いることで、優れた特性を有する積層セラミックコンデンサなどの電子部品を提供することが容易になる。また、本発明に係る誘電体磁器組成物を用いれば、誘電体層を薄層化しても、X8R特性を満足することができ、しかも絶縁抵抗の寿命の低下を効果的に防止できる。したがって、積層セラミックコンデンサなどの電子部品では、小型・大容量化を実現でき、特にさらなる薄層小型化に対応させることが容易である。このため、高集積回路への実装がより容易となる。従来の誘電体磁器組成物では、一層あたりの誘電体層の薄層化に伴い、特に高温側の容量温度特性が悪化する傾向があった。すなわち高温側の容量温度変化率カーブが時計回りの方向に向かう傾向があった。これに対し、本発明によれば、高温側の容量温度変化率カーブを反時計回りの方向に向かわせることができる。この現象を、X7R特性を満たす電子部品において応用すれば、従来よりも、一層あたりの誘電体層のさらなる薄層化を実現することができる。

【0034】本発明に係る電子部品としては、特に限定されないが、積層セラミックコンデンサ、圧電素子、チップインダクタ、チップバリスタ、チップサーミスタ、チップ抵抗、その他の表面実装(SMD)チップ型電子部品などが例示される。

【0035】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

【0036】図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図、図2は実施例2のコンデン

ササンプルの容量温度特性を表すグラフ、図3は実施例3のコンデンササンプルのDCバイアス特性を示すグラフ、図4は実施例5のコンデンササンプルの容量温度特性を表すグラフ、図5は実施例5において、第2副成分の含有量とキュリー温度との関係を示すグラフ、図6は実施例7のコンデンササンプルの容量温度特性を表すグラフ、図7は実施例7のコンデンササンプルのDCバイアス特性を示すグラフである。

【0037】本実施形態では、電子部品として図1に示される積層セラミックコンデンサ1を例示し、その構造および製造方法を説明する。

【0038】積層セラミックコンデンサ

図1に示されるように、本発明の一実施形態に係る電子部品としての積層セラミックコンデンサ1は、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層されたコンデンサ素子本体10を有する。コンデンサ素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層3と各々導通する一対の外部電極4が形成してある。コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、 $(0.6 \sim 5.6 \text{ mm}) \times (0.3 \sim 5.0 \text{ mm}) \times (0.3 \sim 1.9 \text{ mm})$ 程度である。

【0039】内部電極層3は、各端面がコンデンサ素子本体10の対向する2端部の表面に交互に露出するように積層してある。一対の外部電極4は、コンデンサ素子本体10の両端部に形成され、交互に配置された内部電極層3の露出端面に接続されて、コンデンサ回路を構成する。

【0040】誘電体層

誘電体層2は、本発明に係る誘電体磁器組成物を含有する。

【0041】本発明の誘電体磁器組成物は、チタン酸バリウム(好ましくは、組成式 $\text{Ba}_m\text{TiO}_{2+m}$ で表され、 m が $0.995 \leq m \leq 1.010$ であり、BaとTiとの比が $0.995 \leq \text{Ba}/\text{Ti} \leq 1.010$ である)を含む主成分と、AEの酸化物(ただし、AEはMg、Ca、BaおよびSrから選択される少なくとも1種)を含む第1副成分と、Rの酸化物(ただし、RはY、Dy、HoおよびErから選択される少なくとも1種)を含む第2副成分とを有する。

【0042】前記主成分100モルに対する各副成分の比率は、第1副成分: $0 \text{ モル} < \text{第1副成分} < 0.1 \text{ モル}$ 、第2副成分: $1 \text{ モル} < \text{第2副成分} < 7 \text{ モル}$ であり、好ましくは、第1副成分: $0.01 \text{ モル} \leq \text{第1副成分} < 0.1 \text{ モル}$ 、第2副成分: $1 \text{ モル} < \text{第2副成分} \leq 6 \text{ モル}$ であり、より好ましくは、第1副成分: $0.04 \text{ モル} \leq \text{第1副成分} \leq 0.08 \text{ モル}$ 、第2副成分: $3 \text{ モル} \leq \text{第2副成分} \leq 5 \text{ モル}$ である。

【0043】前記第1副成分のモル数に対する前記第2

副成分のモル数の比(第2副成分/第1副成分)は、好ましくは $10 < (\text{第2副成分}/\text{第1副成分}) < 500$ 、より好ましくは $37.5 \leq (\text{第2副成分}/\text{第1副成分}) \leq 250$ 、さらに好ましくは $37.5 \leq (\text{第2副成分}/\text{第1副成分}) \leq 125$ である。

【0044】なお、第2副成分の上記比率は、R単独のモル比ではなく、Rの酸化物のモル比である。すなわち、たとえば第2副成分としてYの酸化物を用いた場合、第2副成分の比率が1モルであることは、Yの比率が1モルなのではなく、 Y_2O_3 の比率が1モルであることを意味する。

【0045】本明細書では、主成分および各副成分を構成する各酸化物を化学量論組成で表しているが、各酸化物の酸化状態は、化学量論組成から外れるものであってもよい。ただし、各副成分の上記比率は、各副成分を構成する酸化物に含有される金属量から上記化学量論組成の酸化物に換算して求める。

【0046】上記各副成分の含有量の限定理由は以下のとおりである。第1副成分(AEの酸化物)は、容量温度特性を平坦化させる効果を示す。第1副成分の含有量が少なすぎると、この効果が不十分となり、容量温度特性は全般的に悪化する。一方、第1副成分の含有量が本発明の範囲を超えて多くなると、高温側の容量温度特性が再び悪化する傾向がある。

【0047】第2副成分(Rの酸化物)は、キュリー温度を高温側へシフトさせる効果と、容量温度特性を平坦化させる効果とを示す。第2副成分の含有量が少なすぎると、このような効果が不十分となり、容量温度特性が悪くなってしまう。一方、含有量が多すぎると、焼結性が急激に悪化する傾向にある。

【0048】特に、第1副成分の含有量を可能な限り少なくしつつ、第2副成分の含有量を多くすることにより、容量温度特性を一層平坦化できるメリットがある。

【0049】第1副成分のモル数に対する第2副成分のモル数の比(第2副成分/第1副成分)が小さすぎると、容量温度特性が悪くなってしまう、X8R特性を満足できない。一方、これらの比が大きすぎると、焼結性が悪化する傾向にある。本発明の誘電体磁器組成物には、 $CaZrO_3$ または $CaO+ZrO_2$ を含む第6副成分がさらに添加してあることが好ましい。第6副成分は、キュリー温度を高温側にシフトさせるほか、容量温度特性の平坦化、絶縁抵抗(IR)の向上、破壊電圧の向上、焼成温度を低下させる、などの効果を有する。前記主成分100モルに対する前記第6副成分の比率は、 $0 \text{モル} < \text{第6副成分} < 5 \text{モル}$ が好ましく、より好ましくは $0 \text{モル} < \text{第6副成分} \leq 3 \text{モル}$ である。第6副成分の添加量が多すぎると、IR寿命が著しく低下し、容量温度特性が悪化する傾向がある。 $CaZrO_3$ の添加形態は特に限定されず、 CaO などのCaから構成される酸化物、 $CaCO_3$ などの炭酸塩、有機化合物、

$CaZrO_3$ などが挙げられる。CaとZrの比率は特に限定されず、主成分に含まれるチタン酸バリウムに固溶させない程度に決定すればよいが、Zrに対するCaのモル比(Ca/Zr)は、好ましくは $0.5 \sim 1.5$ 、より好ましくは $0.8 \sim 1.5$ 、特に好ましくは $0.9 \sim 1.1$ である。

【0050】本発明の誘電体磁器組成物には、 $MxSiO_3$ (ただし、Mは、Ba、Ca、Sr、Li、Bから選択される少なくとも1種であり、 $M=Ba$ の場合には $x=1$ 、 $M=Ca$ の場合には $x=1$ 、 $M=Sr$ の場合には $x=1$ 、 $M=Li$ の場合には $x=2$ 、 $M=B$ の場合には $x=2/3$ である)を含む第3副成分がさらに添加してあることが好ましい。第3副成分は、主として焼結助剤として作用するが、薄層化した際の初期絶縁抵抗の不良率を改善する効果を有する。

【0051】前記主成分100モルに対する前記第3副成分の比率は、 $2 \text{モル} \leq \text{第3副成分} \leq 10 \text{モル}$ が好ましく、より好ましくは $2 \text{モル} \leq \text{第3副成分} \leq 6 \text{モル}$ である。

【0052】第3副成分($MxSiO_3$)の含有量が少なすぎると、容量温度特性を満足できない傾向があり、また絶縁抵抗が悪化する傾向があり、特に焼結性が著しく悪くなる傾向にある。一方、含有量が多すぎると、絶縁抵抗の寿命特性が不十分となり、誘電率の急激な低下が起こる傾向がある。

【0053】なお、第3副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

【0054】本発明の誘電体磁器組成物には、 MnO および Cr_2O_3 の少なくとも1種を含む第4副成分がさらに添加してあることが好ましい。第4副成分は、焼結を促進する効果と、IRを高くする効果と、IR寿命を向上させる効果とを示す。前記主成分100モルに対する前記第4副成分の比率が、 $0 \text{モル} < \text{第4副成分} \leq 0.5 \text{モル}$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \text{モル} \leq \text{第4副成分} \leq 0.5 \text{モル}$ である。第4副成分(MnO および Cr_2O_3)の含有量が多すぎると、容量温度特性に悪影響を与え、IR寿命を悪化させるおそれがある。なお、第4副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

【0055】本発明の誘電体磁器組成物には、 V_2O_5 、 MoO_3 および WO_3 から選択される少なくとも1種を含む第5副成分がさらに添加してあることが好ましい。第5副成分は、キュリー温度以上での容量温度特性を平坦化する効果と、IR寿命を向上させる効果とを示す。前記主成分100モルに対する前記第5副成分の比率が、 $0.01 \text{モル} \leq \text{第5副成分} \leq 0.5 \text{モル}$ が好ましく、より好ましくは $0.01 \text{モル} \leq \text{第5副成分} \leq 0.2 \text{モル}$ である。第5副成分(V_2O_5 、 MoO_3 および WO_3)の含有量が少なすぎると、上述した効果が不十分となる傾向がある。一方、含有量が多す

ぎると、IRが著しく低下する。なお、第5副成分中における各酸化物の構成比率は任意である。

【0056】本発明の誘電体磁器組成物中には、上記各酸化物のほか、 Al_2O_3 を含む第6副成分がさらに添加してあってもよい。 Al_2O_3 は容量温度特性にあまり影響を与えず、焼結性、IRおよびIR寿命を改善する効果を示す。ただし、 Al_2O_3 の含有量が多すぎると焼結性が悪化してIRが低くなるため、第6副成分の比率は、主成分100モルに対して好ましくは1モル以下、さらに好ましくは、誘電体磁器組成物全体の1モル以下である。

【0057】なお、Sr、ZrおよびSnの少なくとも1種が、ペロブスカイト構造を構成する主成分中のBaまたはTiを置換している場合、キュリー温度が低温側にシフトするため、125℃以上での容量温度特性が悪くなる。このため、これらの元素を含む $BaTiO_3$ [例えば $(Ba, Sr)TiO_3$]を主成分として用いないことが好ましい。ただし、不純物として含有されるレベル(誘電体磁器組成物全体の0.1モル%程度以下)であれば、特に問題はない。

【0058】本発明の誘電体磁器組成物の平均結晶粒径は、特に限定されず、誘電体層の厚さなどに応じて例えば0.1~3 μm の範囲から適宜決定すればよい。容量温度特性は、誘電体層が薄いほど悪化し、また、平均結晶粒径を小さくするほど悪化する傾向にある。このため、本発明の誘電体磁器組成物は、平均結晶粒径を小さくする必要がある場合に、具体的には、平均結晶粒径が0.1~0.5 μm である場合に特に有効である。また、平均結晶粒径を小さくすれば、IR寿命が長くなり、また、直流電界下での容量の経時変化が少なくなるため、この点からも平均結晶粒径は上記のように小さいことが好ましい。

【0059】本発明の誘電体磁器組成物のキュリー温度(強誘電体から常誘電体への相転移温度)は、組成を選択することにより変更することができるが、X8R特性を満足するためには、好ましくは120℃以上、より好ましくは123℃以上とする。なお、キュリー温度は、DSC(示差走査熱量測定)などによって測定することができる。

【0060】本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、80℃以上、特に125~150℃の環境下で使用される機器用電子部品として用いて好適である。そして、このような温度範囲において、容量の温度特性がEIA規格のR特性を満足し、さらに、X8R特性も満足する。また、EIA規格のX7R特性(-55~125℃、 $\Delta C/C = \pm 15\%$ 以内)も同時に満足することが可能である。

【0061】積層セラミックコンデンサでは、誘電体層に、通常、0.02V/ μm 以上、特に0.2V/ μm 以上、さらには0.5V/ μm 以上、一般に5V/ μm

程度以下の交流電界と、これに重量して5V/ μm 以下の直流電界とが加えられるが、このような電界が加わっても、容量の温度特性は安定している。

【0062】内部電極層

内部電極層3に含有される導電材は特に限定されないが、誘電体層2の構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn、Cr、CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。

【0063】なお、NiまたはNi合金中には、P等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.5~5 μm 、特に0.5~2.5 μm 程度であることが好ましい。

【0064】外部電極

外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、本発明では安価なNi、Cuや、これらの合金を用いることができる。外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、10~50 μm 程度であることが好ましい。

【0065】積層セラミックコンデンサの製造方法

本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、従来の積層セラミックコンデンサと同様に、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

【0066】まず、誘電体層用ペーストに含まれる誘電体磁器組成物粉末を準備し、これを塗料化して、誘電体層用ペーストを調整する。

【0067】誘電体層用ペーストは、誘電体磁器組成物粉末と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。

【0068】誘電体磁器組成物粉末としては、上記した酸化物やその混合物、複合酸化物を用いることができるが、その他、焼成により上記した酸化物や複合酸化物となる各種化合物、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることもできる。誘電体磁器組成物粉末中の各化合物の含有量は、焼成後に上記した誘電体磁器組成物の組成となるように決定すればよい。塗料化する前の状態で、誘電体磁器組成物粉末の粒径は、通常、平均粒径0.1~3 μm 程度である。

【0069】有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法や

シート法など、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

【0070】また、誘電体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤などを水に溶解させた水系ビヒクルと、誘電体原料とを混練すればよい。水系ビヒクルに用いる水溶性バインダは特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

【0071】内部電極層用ペーストは、上記した各種誘電性金属や合金からなる導電材、あるいは焼成後に上記した導電材となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上記した有機ビヒクルとを混練して調製する。外部電極用ペーストは、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。

【0072】上記した各ペースト中の有機ビヒクルの含有量に特に制限はなく、通常の含有量、例えば、バインダは1〜5重量%程度、溶剤は10〜50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されていてもよい。これらの総含有量は、10重量%以下とすることが好ましい。

【0073】印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを、PET等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断した後、基板から剥離してグリーンチップとする。

【0074】また、シート法を用いる場合、誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、これらを積層してグリーンチップとする。

【0075】焼成前に、グリーンチップに脱バインダ処理を施す。脱バインダ処理は、内部電極層ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定されればよいが、導電材としてNiやNi合金等の単金属を用いる場合、脱バインダ雰囲気中の酸素分圧を $10^{-4.5}$ 〜 10^5 Paとすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると、脱バインダ効果が低下する。また酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

【0076】また、それ以外の脱バインダ条件としては、昇温速度を好ましくは5〜300℃/時間、より好ましくは10〜100℃/時間、保持温度を好ましくは180〜400℃、より好ましくは200〜350℃、温度保持時間を好ましくは0.5〜24時間、より好ましくは2〜20時間とする。また、焼成雰囲気は、空気もしくは還元性雰囲気とすることが好ましく、還元性雰囲気における雰囲気ガスとしては、たとえばN₂とH₂との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

【0077】グリーンチップ焼成時の雰囲気は、内部電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定されればよいが、導電材としてNiやNi合金等の単金属を

用いる場合、焼成雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-7} 〜 10^{-3} Paとすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると、内部電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまうことがある。また、酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

【0078】また、焼成時の保持温度は、好ましくは1100〜1400℃、より好ましくは1200〜1380℃、さらに好ましくは1260〜1360℃である。保持温度が前記範囲未満であると緻密化が不十分となり、前記範囲を超えると、内部電極層の異常焼結による電極の途切れや、内部電極層構成材料の拡散による容量温度特性の悪化、誘電体磁器組成物の還元が生じやすくなる。

【0079】これ以外の焼成条件としては、昇温速度を好ましくは50〜500℃/時間、より好ましくは200〜300℃/時間、温度保持時間を好ましくは0.5〜8時間、より好ましくは1〜3時間、冷却速度を好ましくは50〜500℃/時間、より好ましくは200〜300℃/時間とする。また、焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが好ましく、雰囲気ガスとしてはたとえば、N₂とH₂との混合ガスを加湿して用いることが好ましい。

【0080】還元性雰囲気中で焼成した場合、コンデンサ素子本体にはアニールを施すことが好ましい。アニールは、誘電体層を再酸化するための処理であり、これによりIR寿命を著しく長くすることができるので、信頼性が向上する。

【0081】アニール雰囲気中の酸素分圧は、0.1 Pa以上、特に0.1〜10 Paとすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると誘電体層の再酸化が困難であり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化する傾向にある。

【0082】アニールの際の保持温度は、1100℃以下、特に500〜1100℃とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると誘電体層の酸化が不十分となるので、IRが低く、また、IR寿命が短くなりやすい。一方、保持温度が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化して容量が低下するだけでなく、内部電極層が誘電体素地と反応してしまい、容量温度特性の悪化、IRの低下、IR寿命の低下が生じやすくなる。なお、アニールは昇温過程および降温過程だけから構成してもよい。すなわち、温度保持時間を零としてもよい。この場合、保持温度は最高温度と同義である。

【0083】これ以外のアニール条件としては、温度保持時間を好ましくは0〜20時間、より好ましくは2〜10時間、冷却速度を好ましくは50〜500℃/時間、より好ましくは100〜300℃/時間とする。また、アニールの雰囲気ガスとしては、たとえば、加湿したN₂ガス等を用いることが好ましい。

【0084】上記した脱バインダ処理、焼成およびアニ

ールにおいて、 N_2 ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は5〜75℃程度が好ましい。

【0085】脱バインダ処理、焼成およびアニールは、連続して行なっても、独立に行なってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、アニールの保持温度に達したときに雰囲気を変更してアニールを行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度まで N_2 ガスあるいは加湿した N_2 ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニール時の保持温度まで冷却した後、再び N_2 ガスあるいは加湿した N_2 ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに際しては、 N_2 ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、アニールの全過程を加湿した N_2 ガス雰囲気としてもよい。

【0086】上記のようにして得られたコンデンサ素子本体に、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷または転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿した N_2 と H_2 との混合ガス中で600〜800℃にて10分間〜1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、外部電極4表面に、めっき等により被覆層を形成する。このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0087】以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0088】たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る電子部品として積層セラミックコンデンサを例示したが、本発明に係る電子部品としては、積層セラミックコンデンサに限定されず、上記組成の誘電体磁器組成物で構成してある誘電体層を有するものであれば何でも良い。

【0089】

【実施例】次に、本発明の実施の形態をより具体化した実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0090】実施例1

コンデンササンプルの作製

まず、誘電体材料を作製するための出発原料として、それぞれ平均粒径0.1〜1 μm の主成分原料($BaTiO_3$)および第1〜第5副成分原料を用意した。 Mg

O および MnO の原料には炭酸塩(第1副成分: $MgCO_3$ 、第4副成分: $MnCO_3$)を用い、他の原料には酸化物(第2副成分: Y_2O_3 、第3副成分: $(Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$ 、第5副成分: V_2O_5)を用いた。第2副成分である($Ba_{0.6}Ca_{0.4})SiO_3$ は、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ および SiO_2 をボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥後、1150℃で空气中で焼成し、さらに、ボールミルにより100時間湿式粉碎することにより製造した。

【0091】なお、主成分である $BaTiO_3$ は、 $BaCO_3$ および TiO_2 をそれぞれ秤量し、ボールミルを用いて約16時間湿式混合し、これを乾燥したのち、1100℃の温度で空气中にて焼成したものをボールミルにより約16時間湿式粉碎して作製したものをを用いても同様の特性が得られた。また、主成分である $BaTiO_3$ は、水熱合成粉、硫酸塩法などによって作製されたものをを用いても同様の特性が得られた。

【0092】これらの原料を、焼成後の組成が、主成分である $BaTiO_3$ 100モルに対して、表1および表2に示すものとなるように配合して、ボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥させて誘電体材料とした。次いで、得られた乾燥後の誘電体原料100重量部と、アクリル樹脂4.8重量部と、塩化メチレン40重量部と、酢酸エチル20重量部と、ミネラルスピリット6重量部と、アセトン4重量部とをボールミルで混合してペースト化し、誘電体層用ペーストを得た。

【0093】次いで、平均粒径0.2〜0.8 μm の Ni 粒子100重量部と、有機ビヒクル(エチルセルロース8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの)40重量部と、ブチルカルビトール10重量部とを3本ロールにより混練してペースト化し、内部電極層用ペーストを得た。

【0094】次いで、平均粒径0.5 μm の Cu 粒子100重量部と、有機ビヒクル(エチルセルロース樹脂8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの)35重量部およびブチルカルビトール7重量部とを混練してペースト化し、外部電極用ペーストを得た。

【0095】次いで、上記誘電体層用ペーストを用いてPETフィルム上に、厚さ4.5 μm のグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷したのち、PETフィルムからグリーンシートを剥離した。次いで、これらのグリーンシートと保護用グリーンシート(内部電極層用ペーストを印刷しないもの)とを積層、圧着して、グリーンチップを得た。内部電極を有するシートの積層数は4層とした。

【0096】次いで、グリーンチップを所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成およびアニールを行って、積層セラミック焼成体を得た。

【0097】脱バインダ処理は、昇温時間15℃/時

間、保持温度350℃、保持時間2時間、加湿したN₂ + H₂ 混合ガス雰囲気(酸素分圧は10⁻³ Pa)の条件で行った。

【0098】焼成は、昇温速度200℃/時間、保持温度1260~1340℃、保持時間2時間、冷却速度300℃/時間、加湿したN₂ + H₂ 混合ガス雰囲気(酸素分圧は10⁻⁶ Pa)の条件で行った。

【0099】アニールは、保持温度1050℃、温度保持時間2時間、冷却速度300℃/時間、窒素雰囲気(酸素分圧は10⁻⁶ Pa)の条件で行った。なお、脱バインダー処理および焼成の際の雰囲気ガスの加湿には、水温を35℃としたウェッターを用いた。

【0100】次いで、積層セラミック焼成体の端面をサンドブラストにて研磨したのち、外部電極用ペーストを端面に転写し、加湿したN₂ + H₂ 雰囲気中において、800℃にて10分間焼成して外部電極を形成し、図1に示される構成の積層セラミックコンデンサのサンプルを得た。

【0101】このようにして得られた各サンプルのサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、内部電極層に挟まれた誘電体層の数は4、その厚さは3μmであり、内部電極層の厚さは1.5μmであった。

【0102】各サンプルについて下記特性の評価を行った。

【0103】比誘電率(ϵ_r)、誘電損失($\tan \delta$)、絶縁抵抗(IR)

コンデンサのサンプルに対し、LCRメータにより、周波数1kHz、入力信号レベル1Vrmsの条件下で、静電容量および誘電損失(単位は%)を測定した。そして、得られた静電容量、電極寸法および電極間距離から

表1

試料 番号	組成成分		焼成 温度 (℃)	比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 IR (Ωcm)	静電容量の温度変化率($\Delta C/C$) (%)			X8R 特性	IR 寿命 (時間)	直流破壊 電圧 (V)
	第1 モル	第2/第1					-55℃	+125℃	+150℃			
1*	0.2	10	1260	2185	4.0	1.5E+12	-7.6	2.2	-20.5	x	34	140
2*	0.1	20	1260	2150	3.8	1.5E+12	-13.7	5.8	-15.3	x	25	144
3	0.08	25	1260	2228	3.8	2E+12	-14.1	6.7	-14.8	◎	31	153
4	0.04	50	1280	2042	5.1	1.6E+12	-13.8	6.8	-14.8	◎	24	195
5	0.01	200	1280	2030	5.5	1.6E+12	-14.8	7.2	-15.0	○	20	214
6*	0	—	1280	2034	5.8	1.8E+11	-14.8	7.5	-15.1	x	3	231

(*)印の試料は、本発明の比較例を示す。

但し、第1組成成分:MgCO₃

第2組成成分:Y₂O₃ = 2.0モル

第3組成成分:(Ba_{0.8}, Ca_{0.2})SiO₃ = 3.0モル

第4組成成分:MnCO₃ = 0.374モル

第5組成成分:V₂O₅ = 0.1モル

【0108】

※ ※【表2】

※ら、比誘電率(単位なし)を算出した。その後、絶縁抵抗計((株)アドバンテスト社製R8340A)を用いて、25℃において、直流50Vを1分間印加し、そのときの絶縁抵抗(IR、単位はΩcm)を測定した。結果を表1および表2に示す。

【0104】静電容量の温度特性

コンデンサのサンプルに対し、-55~160℃の温度範囲で静電容量を測定し、+25℃での静電容量に対する-55℃、+125℃および150℃での静電容量の変化率($\Delta C/C$)を算出し、結果を表1および表2に示した。また、X8R特性(-55~150℃、 $\Delta C/C = \pm 15\%$ 以内)を満足するかどうかを調べ、特に好条件で満足するもの($\Delta C/C = \pm 14.8\%$)を◎、満足するもの($\Delta C/C = \pm 14.9\% \sim \pm 15.0\%$)を○、満足しないものを×とし、表1および表2に示した。

【0105】直流電界下でのIR寿命

コンデンサのサンプルに対し、200℃にて15V/μmの電界下で加速試験を行い、絶縁抵抗が1MΩ以下になるまでの時間を寿命時間とし、表1および表2に示した。

【0106】直流絶縁破壊強度

コンデンサのサンプルに対し、直流電圧を100V/sec.の昇温速度で印加し、100mAの漏洩電流を検知するか、または素子の破壊時の電圧(直流破壊電圧、単位はV)を測定し、直流絶縁破壊強度を評価した。結果を表1および表2に示す。

【0107】

【表1】

表2

試料 番号	副成分		焼成 温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan\delta$ (%)	絶縁抵抗 IR (Ωcm)	静電容量の温度変化率($\Delta C/C$) (%)			X8R 特性	IR 寿命 (時間)	直流破壊 電圧 (V)
	第1 モル	第2/第1					-55°C	+125°C	+150°C			
7*	0.2	17.5	1340	2135	4.0	$2.0E+12$	-6.7	-1.1	-17.8	×	20	159
8*	0.1	35	1340	2156	3.9	$2.9E+12$	-0.8	0.7	-16.5	×	23	148
9	0.08	43.75	1340	2123	4.1	$3.5E+12$	-7.4	2.1	-11.1	◎	82	184
10	0.04	87.5	1340	2281	4.3	$2.6E+12$	-8.0	0	-14.0	◎	29	138
11	0.01	350	1340	2304	4.0	$2.5E+12$	-8.1	1.2	-14.9	○	30	151
12*	0	—	1340	2313	4.2	$2.4E+12$	-8.3	1.5	-15.1	×	20	165

[*]印の試料は、本発明の比較例を示す。

但し、第1副成分: MgCO_3

第2副成分: $\text{Y}_2\text{O}_3 = 3.5$ モル

第3副成分: $(\text{Ba}_{0.5}, \text{Ca}_{0.5})\text{SiO}_3 = 3.0$ モル

第4副成分: $\text{MnCO}_3 = 0.374$ モル

第5副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$ モル

・【0109】表1(表2~11も含む)中、絶縁抵抗(IR)の数値において、「 $mE+n$ 」は「 $m \times 10^n$ 」を意味する。

【0110】表1および表2に示すように、一層あたりの誘電体層の厚みを $3\mu\text{m}$ と特に薄層化した場合において、第1副成分の含有量が少なすぎると、容量温度変化率が大きくなり、X8R特性を満足することができないことが確認できた。一方、誘電体層を薄層化した場合に、第1副成分の含有量が多すぎると、特に高温側の容量温度特性が悪化し、X8R特性を満足できない傾向があることが確認できた。したがって、これら表1および表2によれば、第1副成分の添加量を0.1モル未満(ただし、0モル超)と少なくすることにより、特に薄層化した場合のX8R特性改善に効果があることが確認できた。

【0111】また表1および表2に示すように、第1副成分のモル数に対する第2副成分のモル数の比(第2副成分/第1副成分)が小さすぎても大きすぎても、容量温度特性が悪くなってしまう、X8R特性を満足できない傾向があることが確認できた。

【0112】本実施例のサンプルは、第1副成分のモル数に対する第2副成分のモル数の比(第2副成分/第1副成分)が、 $10 < (\text{第2副成分}/\text{第1副成分}) < 500$ の範囲に入っており、いずれも良好な結果を示した。

【0113】本実施例のサンプルは、X8R特性を満足し、しかも、比誘電率および絶縁抵抗が十分に高く、かつ、誘電損失も問題ないことが判明した。なお、本実施例のサンプルでは、X8R特性のほか、前記したEIA規格のX7R特性も満足していた。

【0114】実施例2

第1副成分の含有量を、0モル(試料6)、0.08モル(試料3)、1.0モル(試料1-1)、2.06モル(試料1-2)と変化した以外は、実施例1の試料3と同様にしてコンデンササンプルを作製した。

*【0115】これらのコンデンササンプルに対し、 $-55 \sim 160^\circ\text{C}$ の温度範囲で静電容量を測定し、 $+25^\circ\text{C}$ での静電容量に対する各温度での静電容量の変化率($\Delta C/C$)を算出し、これらをプロットしたものを図2に示した。図2に示すように、第1副成分の含有量が減少するにつれて、高温側の容量温度変化率が小さくなるということが確認できた。すなわち、第1副成分の含有量を減少させることで、グラフ上において、高温側の容量温度変化率のプロット点を反時計回りに向かわせることが確認できた。

【0116】実施例3

第1副成分の含有量を、0.02モル(試料6-1)、0.04モル(試料4)、0.08モル(試料3)と変化した以外は、実施例1の試料3と同様にしてコンデンササンプルを作製した。これらのコンデンササンプルについて、DCバイアス特性(誘電率の直流電圧印加依存性)を評価した。

【0117】DCバイアス特性(誘電率の直流電圧印加依存性)

DCバイアス特性は、コンデンサのサンプルに対し、一定温度(25°C)において、各サンプルに徐々に直流電圧をかけていった場合の静電容量の変化($\Delta C/C$)を測定し、結果を図3に示した。図3に示すように、第1副成分の含有量が本発明の範囲では、高い電圧をかけても静電容量が減少しにくく、安定したDCバイアス特性を有することが確認された。

【0118】実施例4

第2副成分の含有量を、表3に示すように変化した以外は、実施例1の試料3と同様にしてコンデンササンプルを作製した。これらのコンデンササンプルについて、実施例1と同様な測定を行った。結果を表3に示す。

【0119】

【表3】

表3

試料 番号	副成分		焼成 温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 IR ($\Omega \cdot \text{cm}$)	静電容量の温度変化率($\Delta C/C$) (%)			XBR 特性	IR 寿命 (時間)	直流破壊 電圧 (V)
	第2 モル	第2/第1					-55°C	+115°C	+150°C			
13*	7	87.5	1380	1300	8.8	1E+10	-6.2	-4.5	-10.8	×	1	52
14	8	75	1380	2194	4.0	1.7E+12	-6.8	-2.7	-14.2	◎	44	138
14-1	8	82.5	1380	2170	3.9	1.8E+12	-7.0	-2.1	-13.5	◎	50	140
15	4	50	1380	2158	4.0	1.8E+12	-7.2	-1.7	-12.7	◎	56	156
16	3.5	43.75	1340	2123	4.1	3.5E+12	-7.4	2.1	-11.1	◎	62	184
18	2	25	1280	2228	3.8	2E+12	-14.1	6.7	-14.8	◎	31	153
18-1	1.8	18.75	1280	1938	4.0	2.3E+12	-15.0	14.4	-12.6	○	11	141
18*	1	12.5	1240	1892	4.0	2.5E+12	-16.1	17.8	-11.0	×	5	127

*1)印の試料は、本発明の比較例を示す。
但し、第1副成分: $\text{MgCO}_3 = 0.08$ モル
第2副成分: Y_2O_3
第3副成分: $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3 = 3.0$ モル
第4副成分: $\text{MnCO}_3 = 0.374$ モル
第5副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$ モル

【0120】表3に示すように、第2副成分の含有量が少なすぎると、キュリー温度を高温側へシフトさせる効果と、容量温度特性を平坦化させる効果が不十分となり、容量温度特性が悪くなってしまう。一方、第2副成分の含有量が多すぎると、焼結性が急激に悪化する傾向にあった。

【0121】実施例5

第2副成分の含有量を、1.5モル(試料18)、2.1モル(試料18-1)、2.5モル(試料18-2)、3.0モル(試料18-3)、3.5モル(試料16)と変化させた以外は、実施例1の試料3と同様にしてコンデンササンプルを作製した。

【0122】これらのコンデンササンプルについて、静電容量の変化率を測定し、結果を図4に示した。図4には、XBR特性を満足する矩形範囲を併せて記載した。静電容量の測定には、LCRメータを用い、測定電圧は 30 1Vとした。図4に示すように、第2副成分の含有量が増えるにつれて、容量温度変化率が平坦化されることが*

*確認できた。

【0123】また、コンデンササンプル(試料16、18-1、18)について、第2副成分(Y_2O_3)の含有量とキュリー温度との関係を図5に示した。キュリー温度(T_c)は、DSC(示差走査熱量測定)により吸熱ピークを測定して求めた。図5に示すように、第2副成分の含有量が増加するに従って、キュリー温度が高温側へシフトすることが確認できた。その結果、図4に示すように、容量温度特性の改善(平坦化)が認められることが確認できた。

【0124】実施例6

第1副成分の種類を、表4に示すように変化させた以外は、実施例1の試料3と同様にしてコンデンササンプルを作製した。これらのコンデンササンプルについて、実施例1と同様な測定を行った。結果を表4に示す。

【0125】

【表4】

表4

試料 番号	副成分 種類	焼成 温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 IR ($\Omega \cdot \text{cm}$)	静電容量の温度変化率($\Delta C/C$) (%)			XBR 特性	IR 寿命 (時間)	直流破壊 電圧 (V)
						-55°C	+115°C	+150°C			
3	Mg	1280	2228	3.8	2E+12	-14.1	6.7	-14.8	◎	31	153
21	Ca	1300	1802	6.5	2.9E+12	-14.8	14.8	-12.1	◎	15	138
22	Ba	1320	1708	4.0	3.3E+12	-14.4	14.1	-11.3	◎	11	144
23	Sr	1320	1758	5.0	3.5E+12	-14.1	13.5	-10.9	◎	9	160

但し、第1副成分: $\text{MgCO}_3 = 0.08$ モル
第2副成分: $\text{Y}_2\text{O}_3 = 2.0$ モル
第3副成分: $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3 = 3.0$ モル
第4副成分: $\text{MnCO}_3 = 0.374$ モル
第5副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$ モル

【0126】表4に示すように、第1副成分の種類が変わっても、ほぼ同等の特性が得られるが、特にMg酸化物が、XBR特性を保持しながら、IR寿命の改善に効果的であることが確認できた。

【0127】実施例7

第2副成分の種類を、表5に示すように変化させた以外※

※は、実施例1の試料9と同様にしてコンデンササンプルを作製した。これらのコンデンササンプルについて、実施例1と同様な測定を行った。結果を表5に示す。

【0128】

【表5】

表5

試料 番号	副成分 第2 種類	焼成 温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 IR ($\Omega \cdot \text{cm}$)	静電容量の温度変化率($\Delta C/C$) (%)			XRR 特性	IR 寿命 (時間)	直流破壊 電圧 (V)
						-55°C	+125°C	+150°C			
9	Y	1340	2123	4.1	3.5E+12	-7.4	2.1	-11.1	Ⓐ	82	184
24	Dy	1280	2180	4.8	4.2E+12	-14.4	1.2	-14.0	○	30	128
25	Ho	1340	2237	4.0	4.2E+12	-7.8	2.5	-12.0	Ⓐ	82	114
28	Er	1340	2043	3.7	1.3E+12	-10.4	1.1	-14.3	Ⓐ	12	155

但し、第1副成分: $\text{MgCO}_3 = 0.08$ モル
 第2副成分: 酸化物換算で3.5モル
 第3副成分: $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{SiO}_3 = 3.0$ モル
 第4副成分: $\text{MnCO}_3 = 0.374$ モル
 第5副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$ モル

【0129】表5に示すように、第2副成分の種類が変わっても、ほぼ同等の特性が得られるが、特にY酸化物とHo酸化物とが、XRR特性を保持しながら、IR寿命の改善に効果的であることが確認できた。

【0130】また、コンデンササンプル（試料9、24～26）について、第2副成分（酸化物換算で3.5モル）の種類を変化させた場合の容量温度特性を、図6に示した。図6には、XRR特性を満足する矩形範囲を併せて記載した。静電容量の測定には、LCRメータを用い、測定電圧は1Vとした。図6に示すように、Y、Dy、HoまたはErの中でも、特にYを含有する場合には、容量温度特性がより平坦化することが確認できた。

【0131】さらに、コンデンサのサンプル（試料9、24～26）を用い、DCバイアス特性（誘電率の直流電圧印加依存性）を評価した。DCバイアス特性は、実施例3と同様にして静電容量の変化($\Delta C/C$)を測定*

表5-1

試料 番号	副成分 第6 モル	焼成 温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 IR ($\Omega \cdot \text{cm}$)	静電容量の温度変化率($\Delta C/C$) (%)			XRR 特性	IR 寿命 (時間)	直流破壊 電圧 (V)
						-55°C	+125°C	+150°C			
14-1	0	1380	2170	3.9	1.8E+12	-7.0	-2.1	-13.5	Ⓐ	50	140
26-1	1	1320	2010	3.7	4.2E+12	-4.1	-2.0	-12.0	Ⓐ	11	187
26-2	2	1320	1975	3.5	5.5E+12	-1.8	-4.7	-12.8	Ⓐ	7	184
26-3	3	1320	1774	3.3	9.2E+12	-1.1	-8.3	-14.0	Ⓐ	4	184
26-4	5	1300	1522	3.2	1.3E+13	-0.8	-11.0	-16.8	×	1	188

但し、第1副成分: $\text{MgCO}_3 = 0.08$ モル
 第2副成分: $\text{Y}_2\text{O}_3 = 5.0$ モル
 第3副成分: $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{SiO}_3 = 3.0$ モル
 第4副成分: $\text{MnCO}_3 = 0.374$ モル
 第5副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$ モル
 第6副成分: CaZrO_3

表5-1に示すように、第6副成分の添加により、容量温度特性の平坦化、絶縁抵抗(IR)の向上、破壊電圧の向上、焼成温度を低下させる、などの各効果が得られることが確認できた。また、第6副成分の含有量が多すぎると、IR寿命が著しく低下し、特に高温側の容量温度特性が悪化することが確認できた。

【0132】実施例8

※

*し、結果を図7に示した。図7に示すように、第2副成分の種類が本発明の範囲では、高い電圧をかけても静電容量が減少しにくく、安定したDCバイアス特性を有することが確認された。

実施例7-1

第6副成分の含有量を、表5-1に示すように変化させた以外は、実施例4の試料14-1と同様にしてコンデンササンプルを作製した。これらのコンデンササンプルについて、実施例1と同様な測定を行った。結果を表5-1に示す。なお、第6副成分である CaZrO_3 は、 CaCO_3 および ZrO_2 をボールミルにより16時間湿式混合し、乾燥後、1150°Cにて空气中で焼成し、さらにボールミルにより24時間湿式粉碎することにより製造した。

【表5-1】

※第3副成分の含有量を、表6に示すように変化させた以外は、実施例1の試料3と同様にしてコンデンササンプルを作製した。これらのコンデンササンプルについて、実施例1と同様な測定を行った。結果を表6に示す。

【0133】

【表6】

表6

試料 番号	副成分 第3 モル	焼成 温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 IR (Ωcm)	静電容量の温度変化率($\Delta C/C$) (%)			X8R 特性	IR 寿命 (時間)	直流破壊 電圧 (V)
						-55°C	+125°C	+150°C			
28**	11	1260	1450	2.1	1.1E+12	-12.5	9.2	-12.9	⊕	4	73
29	9	1260	1832	2.4	1.3E+12	-12.7	8.8	-14.3	⊕	7	96
3	3	1260	2228	3.8	2E+12	-14.1	6.7	-14.8	⊕	31	153
30**	1	1380	1419	10.6	3.7E+10	-13.8	3.2	-10.3	⊕	2	126

【**】印の試料は、本発明の参考例を示す。
 但し、第1副成分: $\text{MgCO}_3 = 0.08$ モル
 第2副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 2.0$ モル
 第3副成分: $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$
 第4副成分: $\text{MnCO}_3 = 0.374$ モル
 第5副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$ モル

【0134】表6に示すように、第3副成分の含有量が少なすぎると、容量温度特性を満足できず、IRおよびIR寿命が悪化する傾向があることが確認できた。また、焼結性が不十分であることも確認できた。焼結性が不十分であると、誘電損失、比誘電率、IR寿命などの特性が低くなるほか、耐湿性や強度も不十分となる。なお、焼成温度をさらに高くすることによって焼結性を向上させることは可能であるが、1360°Cを超えるような高温で焼成した場合、内部電極層の途切れや誘電体磁器組成物の還元が生じやすくなってしまふ。一方、第3副成分の含有量が多すぎると、比誘電率およびIR寿命が低下する傾向があることが確認できた。

*【0135】実施例9

第3副成分のMx（請求項3参照）を、表7に示すように、 Ba_1 (BaSiO_3)、 $\text{Ba}_{0.6} + \text{Sr}_{0.4}$ ($(\text{Ba}_{0.6}, \text{Sr}_{0.4})\text{SiO}_3$)と変化させた以外は、実施例1の試料3（第3副成分: $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3$ ）と同様にしてコンデンササンプルを作製した。これらのコンデンササンプルについて、実施例1と同様な測定を行った。結果を表7に示す。

【0136】

【表7】

表7

試料 番号	副成分 第3 Mx種類	焼成 温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 IR (Ωcm)	静電容量の温度変化率($\Delta C/C$) (%)			X8R 特性	IR 寿命 (時間)	直流破壊 電圧 (V)
						-55°C	+125°C	+150°C			
31	Ba_1	1340	2310	2.9	2.3E+12	-13.9	4.9	-13.8	⊕	17	140
3	$\text{Ba}_{0.6} + \text{Ca}_{0.4}$	1260	2228	3.8	2E+12	-14.1	6.7	-14.6	⊕	31	153
32	$\text{Ba}_{0.6} + \text{Sr}_{0.4}$	1300	2103	3.1	1.9E+12	-14.4	7.3	-14.9	○	25	158

但し、第1副成分: $\text{MgCO}_3 = 0.08$ モル
 第2副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 2.0$ モル
 第3副成分: $= 3.0$ モル
 第4副成分: $\text{MnCO}_3 = 0.374$ モル
 第5副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$ モル

【0137】表7に示すように、第3副成分の種類が変わっても、ほぼ同等の特性が得られるが、特に $(\text{Ba}_{0.6} + \text{Ca}_{0.4})$ の組み合わせが、X8R特性を満足しつつ、IR寿命の改善に有効であることが確認できた。

【0138】実施例10

*

※第4副成分の含有量を、表8に示すように変化させた以外は、実施例1の試料3と同様にしてコンデンササンプルを作製した。これらのコンデンササンプルについて、実施例1と同様な測定を行った。結果を表8に示す。

【0139】

【表8】

表8

試料 番号	副成分 第4 モル	焼成 温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 IR (Ωcm)	静電容量の温度変化率($\Delta C/C$) (%)			X8R 特性	IR 寿命 (時間)	直流破壊 電圧 (V)
						-55°C	+125°C	+150°C			
33**	0.6	1260	2167	2.9	3E+12	-14.3	5.7	-15.0	○	4	101
3	0.374	1260	2228	3.8	2E+12	-14.1	6.7	-14.6	⊕	31	153
34	0	1260	2250	3.1	2.7E+12	-14.7	6.1	-14.8	⊕	18	104

【**】印の試料は、本発明の参考例を示す。
 但し、第1副成分: $\text{MgCO}_3 = 0.08$ モル
 第2副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 2.0$ モル
 第3副成分: $(\text{Ba}_{0.6}, \text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3 = 3.0$ モル
 第4副成分: MnCO_3
 第5副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$ モル

【0140】表8に示すように、第4副成分の含有量が多すぎると、IR寿命および高温側の容量温度特性に悪影響を与える傾向があることが確認できた。

【0141】実施例11

第4副成分の種類を、表9に示すように変化させた以外*

*は、実施例1の試料3と同様にしてコンデンササンプルを作製した。これらのコンデンササンプルについて、実施例1と同様な測定を行った。結果を表9に示す。

【0142】

【表9】

試料 番号	副成分 種類	焼成 温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 IR ($\Omega \cdot \text{cm}$)	静電容量の温度変化率($\Delta C/C$) (%)			XRR 特性	IR 寿命 (時間)	直流破壊 電圧 (V)
						-55°C	+125°C	+150°C			
						(%)	(%)	(%)			
35	Mn+Cr	1280	2174	3.4	1.5E+12	-14.4	5.9	-14.5	◎	30	142
3	Mn	1280	2228	3.8	2E+12	-14.1	6.7	-14.8	◎	31	153
36	Cr	1240	2139	3.1	1.7E+12	-14.2	6.7	-14.6	◎	29	137

但し、第1副成分: $\text{MgCO}_3 = 0.08$ モル
第2副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 2.0$ モル
第3副成分: $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3 = 3.0$ モル
第4副成分: $= 0.374$ モル(ただし、試料35=Mn(0.1モル)+Cr(0.174モル))
第5副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.1$ モル

【0143】表9に示すように、第4副成分の種類が変わっても、ほぼ同等の特性が得られるが、特にMnの場合に、比誘電率、IRおよび直流破壊電圧の特性改善に効果的であることが確認できた。

【0144】実施例12

第5副成分の含有量を、表10に示すように変化させた※

※以外は、実施例1の試料3と同様にしてコンデンササンプルを作製した。これらのコンデンササンプルについて、実施例1と同様な測定を行った。結果を表10に示す。

【0145】

【表10】

試料 番号	副成分 モル	焼成 温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 IR ($\Omega \cdot \text{cm}$)	静電容量の温度変化率($\Delta C/C$) (%)			XRR 特性	IR 寿命 (時間)	直流破壊 電圧 (V)
						-55°C	+125°C	+150°C			
						(%)	(%)	(%)			
37**	0.6	1260	1540	4.5	7.3E+09	-10.5	0.2	-11.7	◎	43	96
38	0.4	1260	1836	3.7	1.4E+11	-14.5	8.0	-14.0	◎	36	114
3	0.1	1260	2228	3.8	2E+12	-14.1	6.7	-14.8	◎	31	153
39**	0	1260	2530	2.9	3.8E+12	-13.6	5.2	-15.0	○	7	145

【**】印の試料は、本発明の参考例を示す。
但し、第1副成分: $\text{MgCO}_3 = 0.08$ モル
第2副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 2.0$ モル
第3副成分: $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3 = 3.0$ モル
第4副成分: $\text{MnCO}_3 = 0.374$ モル
第5副成分: V_2O_5

【0146】表10に示すように、第5副成分の含有量が少なすぎると、キュリー温度以上での容量温度特性を平坦化できず、かつIR寿命に悪影響を与える傾向があることが確認できた。第5副成分の含有量が多すぎると、比誘電率およびIRが低下する傾向があることが確認できた。

【0147】実施例13

表11

試料 番号	副成分 種類	焼成 温度 (°C)	比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 IR ($\Omega \cdot \text{cm}$)	静電容量の温度変化率($\Delta C/C$) (%)			XRR 特性	IR 寿命 (時間)	直流破壊 電圧 (V)
						-55°C	+125°C	+150°C			
						(%)	(%)	(%)			
40	Mo	1280	1913	6.2	3.3E+11	-14.0	5.9	-14.7	◎	12	146
8	V	1280	2228	3.8	2E+12	-14.1	6.7	-14.8	◎	31	153
41	W	1280	1844	7.5	2.7E+11	-13.7	4.2	-15.0	○	10	131

但し、第1副成分: $\text{MgCO}_3 = 0.08$ モル
第2副成分: $\text{V}_2\text{O}_5 = 2.0$ モル
第3副成分: $(\text{Ba}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{SiO}_3 = 3.0$ モル
第4副成分: $\text{MnCO}_3 = 0.374$ モル
第5副成分: $= 0.1$ モル

★第5副成分の種類を、表11に示すように変化させた以外は、実施例1の試料3と同様にしてコンデンササンプルを作製した。これらのコンデンササンプルについて、実施例1と同様な測定を行った。結果を表11に示す。

【0148】

【表11】

【0149】表11に示すように、第5副成分の種類が☆50☆変わっても、ほぼ同等の特性が得られるが、特にV酸化

物が比誘電率およびIR寿命の特性改善に効果的であることが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの断面図である。

【図2】 図2は実施例2のコンデンササンプルの容量温度特性を表すグラフである。

【図3】 図3は実施例3のコンデンササンプルのDCバイアス特性を示すグラフである。

【図4】 図4は実施例5のコンデンササンプルの容量温度特性を表すグラフである。

【図5】 図5は実施例5において、第2副成分の含有

量とキュリー温度との関係を示すグラフである。

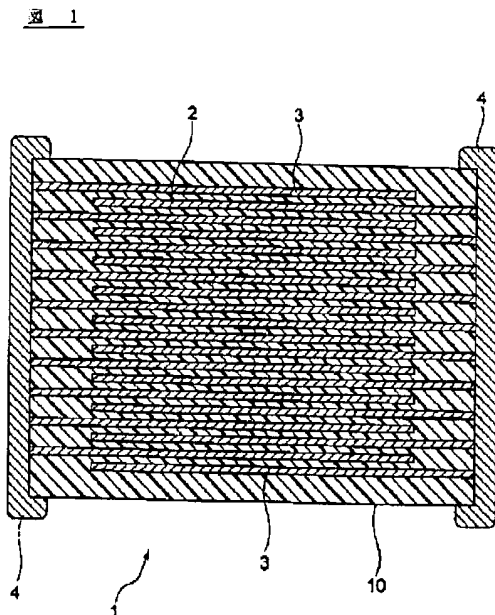
【図6】 図6は実施例7のコンデンササンプルの容量温度特性を表すグラフである。

【図7】 図7は実施例7のコンデンササンプルのDCバイアス特性を示すグラフである。

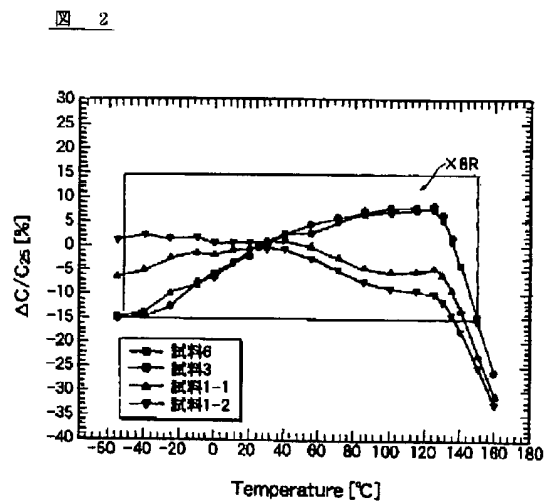
【符号の説明】

- 1… 積層セラミックコンデンサ
- 10… コンデンサ素子本体
- 2… 誘電体層
- 3… 内部電極層
- 4… 外部電極

【図1】



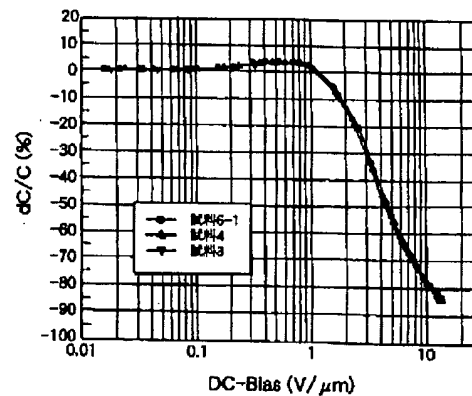
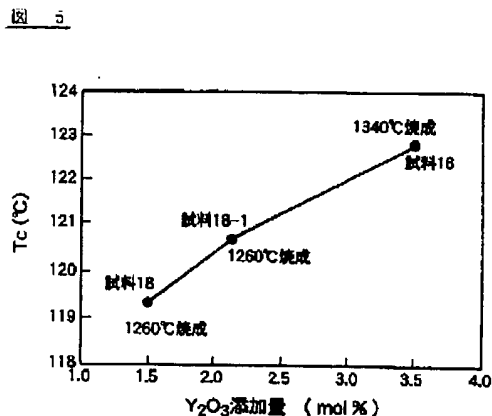
【図2】



【図3】

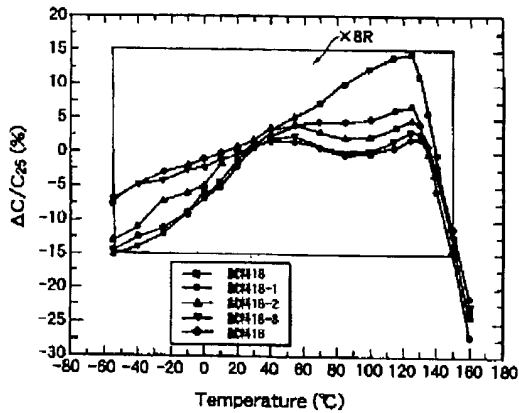
図 3

【図5】



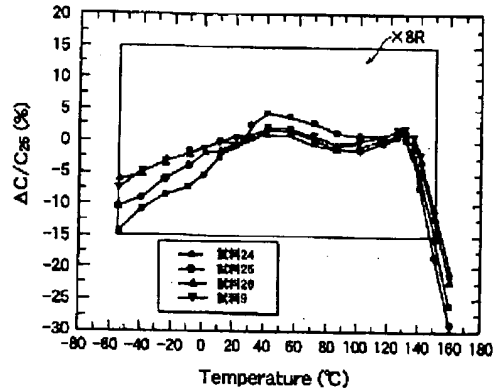
【図4】

図 4



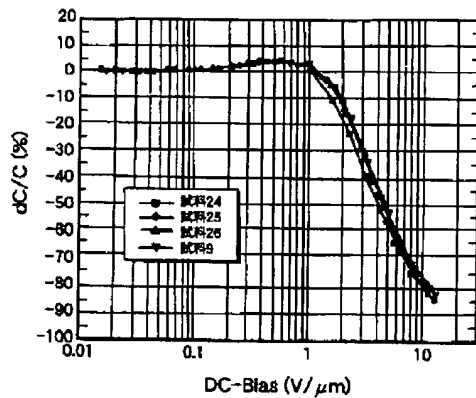
【図6】

図 6



【図7】

図 7



フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 茂樹
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
- (72)発明者 野村 武史
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA01 AA03 AA04 AA05 AA06
AA07 AA08 AA11 AA12 AA13
AA16 AA17 AA18 AA19 AA30
BA09 GA02
5E001 AB03 AE02 AE03 AE04
5G303 AA01 AB01 AB06 AB11 AB20
BA12 CA01 CB03 CB06 CB10
CB16 CB17 CB18 CB26 CB30
CB32 CB35 CB36 CB37 CB39
CB40 CB41 CB43